

Einfluß der Austauschwechselwirkung auf die Wärmeleitfähigkeit von Metallen

Kohler, Max

Veröffentlicht in:
Abhandlungen der Braunschweigischen
Wissenschaftlichen Gesellschaft Band 5, 1953, S. 48-52



Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig

Einfluß der Austauschwechselwirkung auf die Wärmeleitfähigkeit von Metallen

Von Max Kohler

Vorgelegt von Herrn E. Justi

Summary: The electron theory of metals predicts, that for $T > \Theta_D$ the Wiedemann-Franz number L has the universal value $2,445 \cdot 10^{-8} \text{ (Volt/Grad)}^2$. For the alkali-metals Na and K the experiment value for L is nearly 10% lower. As explanation for this fact the influence of electronic exchange-forces is considered. These forces diminish the electronic heat below the Sommerfeld value. For description of the potential between two electrons the form $\frac{e^2}{r} \exp(-\mu r)$ is used. In the case of Na good numerical agreement with experiments is obtained if the value of μ is taken from Landsberg's theory of X-ray emission-bands.

1. Einleitung

Die moderne Elektronentheorie der Metalle liefert als eines ihrer allgemeinen Ergebnisse das Wiedemann-Franz-Lorenzsche Gesetz, wonach für Temperaturen oberhalb der Debyeschen charakteristischen Temperatur Θ_D das Verhältnis $\lambda/\sigma T$ (λ Wärmeleitfähigkeit, σ elektrische Leitfähigkeit) den universellen Wert:

$$L = \frac{\lambda}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k}{e} \right)^2 = 2,445 \cdot 10^{-8} \text{ (Volt/Grad)}^2 \quad (1)$$

haben sollte, wobei k die Boltzmann-Konstante, e die Elementarladung. Dieses Gesetz ist unter sehr allgemeinen Voraussetzungen abgeleitet, z. B. ist es auch gültig für nichtkubisch kristallisierende Metalle.

Bei einer genaueren Überprüfung des experimentellen Materials zeigt es sich jedoch, daß diese allgemeine Folgerung der Theorie nicht vollkommen mit der Erfahrung übereinstimmt. Die größten Abweichungen des numerischen Wertes von L vom theoretischen Wert (1) zeigen überraschenderweise die Alkalien Na und K mit großen Atomvolumina. Die Tabelle 1 zeigt das Ergebnis vorliegender Messungen in dem Temperaturbereich oberhalb der charakteristischen Temperatur. Bei den Alkalien Na und K treten ganz erhebliche Unterschreitungen des theoretischen Wertes auf. Aber auch die einwertigen Edelmetalle Au, Ag, Cu zeigen ganz deutliche, wenn auch wesentlich kleinere Abweichungen vom theoretischen Wert in gleichem Sinne. Diese Abweichungen sind noch etwas größer zu veranschlagen, wenn man bedenkt, daß sich (1) nur auf den elektronischen Anteil der Wärmeleitfähigkeit bezieht. Daneben besitzen die Metalle eine, wenn auch kleine Gitterleitfähigkeit, die zu der elektronischen noch hinzukommt. Daher müßten die experimentellen Werte von L etwas höher als der durch (1) gegebene Wert ausfallen.

Tabelle 1. Experimentelle Werte von L in höheren Temperaturen in $(\text{Volt/Grad})^2 \cdot 10^{-8}$ für einwertige Metalle

Metall:	Na			K		Cu		Ag	Au	
T	273	315	361	273	330,7	673	873	373	273	373,8
L	2,23	2,28	2,20	2,26	2,28	2,37	2,35	2,37	2,35	2,40
Beobachter:	Hornebeck [1]					Schoffield [2]		Jaeger u. Diesselhorst [3]	Meissner [4]	

Mehrwertige Metalle und Übergangsmetalle sind in die Tabelle 1 nicht aufgenommen worden, da bei ihnen mehrere Bänder am Leitungsmechanismus teilnehmen und dadurch infolge schwächerer Entartung des Elektronengases (besonders bei den Übergangsmetallen) Störeffekte ins Spiel kommen können, die bei der Ableitung von (1) nicht berücksichtigt wurden. Hier sind besonders die höheren Näherungen bei der Auswertung der Sommerfeldschen Transportintegrale zu nennen. Diese Störeffekte spielen bei den Alkalien mit großen Atomvolumina keine Rolle, daher sollte für diese das Gesetz (1) besonders gut erfüllt sein, was aber tatsächlich nicht der Fall ist.

Im folgenden wird der Versuch unternommen, dieses Unterschreiten des theoretischen L -Wertes als Wirkung der Austauschwechselwirkung zwischen den Metallelektronen zu deuten, die bei der Ableitung von (1) nicht berücksichtigt ist.

2. Wirkung der Austauschkräfte auf die spezifische Wärme der Metallelektronen

Der Einfluß der Austauschwechselwirkung freier Elektronen auf die spez. Wärme freier Metallelektronen ist von Koppe[5], Wohlfarth[6], Lidiard[7] theoretisch untersucht worden. Man erhält durch die Wirkung der Austauschkräfte zwischen Elektronen mit paralleler Spinrichtung eine gegenüber Fermi-Dirac abgeänderte Verteilungsfunktion der Elektronen. Dies rührt daher, daß zwischen zwei Elektronen mit parallelem Spin eine Austauschenergie wirksam ist von der Größe:

$$B = \frac{1}{2} \frac{h^2 e^2}{\pi V} \frac{1}{(p_1 - p_2)^2}, \quad (2)$$

wo h die Plancksche Konstante, V das Metallvolumen und p_1 und p_2 die Impulse der beiden betrachteten Elektronen bedeuten. Die Austauschenergie (2) ist geschwindigkeitsabhängig und daher von Einfluß auf die Geschwindigkeitsverteilung. Die Austauschenergie führt anschaulich zu einer Art Anziehung im Impulsraum mit der Tendenz alle Phasenpunkte auf einem Haufen zu versammeln. Sie wirkt der zerstreuenden Tendenz der Wärmebewegung entgegen und führt daher zu einer Verkleinerung der spezifischen Wärme. Die Erniedrigung der spez. Wärme ist von den erwähnten Autoren näherungsweise durchgeführt worden. Man findet (Wohlfarth, l. c.):

$$\frac{c_v^{(0)}}{c_v} = 1 - \frac{5}{24} \frac{\varepsilon_j}{\varepsilon_0} - \frac{1}{2} \frac{\varepsilon_j}{\varepsilon_0} \cdot \log \frac{x}{2}, \quad (3a)$$

wo

$$\varepsilon_0 = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3N}{\pi V} \right)^{\frac{2}{3}}; \quad \varepsilon_j = e^2 \cdot \left(\frac{3N}{\pi V} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (3b)$$

und

$$\vartheta = \left(1 + \frac{97}{3} q \right) x - \frac{5}{3} q x \log \frac{x}{2}, \quad (3c)$$

$$\vartheta = \frac{3kT}{\varepsilon_0}; \quad q = \frac{3\varepsilon_j}{2\varepsilon_0}. \quad (3d)$$

Es bedeuten: c_v die durch Austausch veränderte Elektronenwärme, $c_v^{(0)}$ der Sommerfeldsche Wert ohne Austausch, N die Anzahl freier Elektronen im betrachteten Metallvolumen V , m die Elektronenmasse und x eine Unbekannte, die aus der transzendenten Gleichung (3c) zu ermitteln ist.

Es zeigt sich, daß die berechnete Erniedrigung der Elektronenwärme durch Austauschwechselwirkung am größten ausfällt für die Alkalien mit großem Atomvolumen, da die Größe $\varepsilon_j/\varepsilon_0$ in (3a) proportional zu $(V/N)^{1/3}$ ist, also mit wachsendem Atomvolumen wächst. Speziell für Na folgt numerisch (Wohlfarth):

$$c_v^{(0)}/c_v = 8,9 - 1,7 \log T. \quad (4)$$

Der Einfluß der Austauschkräfte wäre danach bei Zimmertemperatur und darüber sehr groß.

Bei der bisherigen Rechnung ist der Einfluß der Austauschkräfte offenbar überschätzt, da die Wirkung der Korrelationskräfte vernachlässigt worden ist. Leider ist eine strenge Berücksichtigung dieser Kräfte in der Statistik ein kaum lösbares Problem.

Einer ähnlichen Schwierigkeit begegnete Landsberg [8] bei der Berechnung der Form der Röntgenemissionsbanden von Na, wo er, um zu einer Übereinstimmung mit den Messungen von Skinner [9] zu kommen, annahm, daß die elektrostatische Wechselwirkung je zweier Elektronen im Metall durch ein abgeschirmtes Potential der Form:

$$V = \frac{e^2}{r} \exp(-\mu r) \quad (5)$$

beschrieben wird und nicht durch ein gewöhnliches Coulomb-Feld, wie es den obigen Rechnungen zur Austauschwechselwirkung zugrunde lag. Dabei ist μ eine Abschirmungsgröße, die Landsberg letzten Endes dem Experiment entnahm. Im Falle von Na mußte μ gleich $1,21 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$ gewählt werden.

Zu ähnlichen Ergebnissen kam auch Macke [10] bei tiefergehenden Untersuchungen über die Elektronenwechselwirkung im Elektronengas.

Eine ausreichende theoretische Begründung des Ansatzes (5) liegt jedoch nicht vor, so daß man den Potentialansatz (5) als halbempirisch zu betrachten hat.

Ausgehend von (5) leitete Wohlfarth (l. c.) folgende Näherungsformel für die spez. Wärme ab:

$$\frac{c_v^{(0)}}{c_v} = 1 + \frac{4 \pi m e^2}{h^2 K_0} g(s), \quad (6a)$$

$$g(s) = \frac{2 + s^2}{4} \log \left(1 + \frac{4}{s^2} \right) - 1, \quad (6b)$$

$$s = \frac{\mu}{K_0}. \quad (6c)$$

Dabei ist K_0 das 2 π -fache der reziproken De-Broglie-Wellenlänge der Elektronen der Fermischen Grenzenergie. Die Formeln (6) treten jetzt an die Stelle der Formeln (3). Unter Benutzung des Landsbergschen Wertes $\mu = 1,21 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$ folgt aus (6a) eine Erniedrigung der Elektronenwärme durch den Austauscheffekt um etwa 8 % gegenüber dem Sommerfeldschen Wert. Die Austauschwirkung ist durch die Berücksichtigung der Abschirmung gegenüber (4) stark herabgesetzt.

Bei konstant gehaltenem s wird die Erniedrigung der Elektronenwärme nach (6a) um so kleiner, je größer K_0 , d. h. je dichter die Elektronen im Metall gepackt sind. In gleichem Sinne wirkt eine Vergrößerung von s bei konstant gehaltenem K_0 . Wenn auch durch das Hinzutreten der Abschirmungskonstanten μ ein weiterer Parameter in die Theorie hineingebracht wird, ist das Ergebnis der Theorie mit $\mu = 0$, wonach der Austausch einfluß mit größer werdendem Atomvolumen wächst, auch hier plausibel. Zu einer vollständigen quantitativen Theorie der Erniedrigung der Elektronenwärme gegenüber Sommerfeld ist jedoch ein tieferes Eingehen auf die Elektronenwechselwirkung notwendig, was an dieser Stelle, des komplexen Charakters des Problems wegen, nicht erfolgen soll.

3. Wirkung des Elektronenaustausches auf die Wärmeleitfähigkeit

Im vorigen Abschnitt wurde die Erniedrigung der Elektronenwärme diskutiert. Nun besteht auch in der Elektronentheorie der Metalle ein enger Zusammenhang zwischen der elektronischen Wärmeleitfähigkeit λ und der spez. Wärme $c_v^{(0)}$ der Elektronen je Volumeneinheit. Es besteht der Zusammenhang:

$$\lambda = \frac{1}{3} c_v^{(0)} \cdot v \cdot l, \quad (7)$$

wo v die Fermische Grenzgeschwindigkeit, l die freie Weglänge der Elektronen der Fermischen Grenzenergie bedeuten. Mit dem Sommerfeldschen Wert für $c_v^{(0)}$:

$$c_v^{(0)} = \frac{\pi^2}{2} \cdot \frac{k^2 \cdot T}{\xi_0} \cdot n, \quad (8)$$

wo n die Anzahl von Elektronen je Volumeneinheit und ξ_0 die Fermische Grenzenergie am absoluten Nullpunkt bedeuten, folgt sofort die bekannte Formel für das Wärmeleitvermögen:

$$\lambda = \frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{n l}{m v} k^2 \cdot T. \quad (9)$$

Durch Division mit der entsprechenden Formel für das elektrische Leitvermögen σ folgt sofort das Wiedemann-Franz-Lorenzsche Gesetz in der Form (1).

Bei Berücksichtigung der Austauschkräfte haben wir in (7) an Stelle von $c_v^{(0)}$ den veränderten Ausdruck (6a) c_v für die Elektronenwärme einzusetzen. Damit folgt an Stelle von (9):

$$\lambda = \frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{n l}{m v} k^2 T \cdot \frac{1}{1 + \frac{4 \pi m e^2}{h^2 K_0} g(s)}, \quad (10)$$

und für die Wiedemann-Franz-Lorenzsche Zahl L (bei alleiniger Berücksichtigung der elektronischen Wärmeleitfähigkeit):

$$L = \frac{\lambda}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3} \cdot \left(\frac{k}{e} \right)^2 \cdot \frac{1}{1 + \frac{4 \pi m e^2}{h^2 K_0} g(s)}. \quad (11)$$

Es ergibt sich, wie zu erwarten, eine Verkleinerung von L gegenüber dem Sommerfeldschen Wert. Die Erniedrigung von L geht proportional zu der im vorigen Abschnitt diskutierten Verkleinerung der Elektronenwärme.

Im Falle von Na ergibt sich nach den Resultaten im vorigen Abschnitt eine Verkleinerung von L gegenüber dem Sommerfeldschen Wert um etwa 8 %, was quantitativ ziemlich genau mit den experimentellen Resultaten in Tabelle 1 übereinstimmt. Diese gute numerische Übereinstimmung mag zufällig sein. Sie liefert aber doch eine gute Stütze für die vorgeschlagene Deutung der empirisch gefundenen kleineren L -Werte als Effekt der Austauschkräfte. Nun noch einige Worte über die Größenordnung der Gitterleitfähigkeit. Auf Grund von Messungen der Wärmeleitfähigkeit an Cu-Legierungen schätzte Linde [11] den Gitteranteil der Wärmeleitfähigkeit von Cu bei Zimmertemperatur auf etwa 0,1 Watt/cm Grad. Das ist etwa 2 % der gesamten Leitfähigkeit. Von ähnlicher Größenordnung wird der Gitteranteil auch bei den anderen einwertigen Metallen sein.

Literatur

- [1] Z. W. Hornebeck, Phys. Rev. **2** (1913), S. 217.
- [2] F. H. Schoffield, Proc. Roy. Soc. London (A) **107** (1925), S. 206
- [3] W. Jaeger und H. Diesselhorst, Wiss. Abh. d. Phys. Techn. Reichsanst. **3** (1900), S. 269.
- [4] W. Meissner, Ann. d. Phys. **47** (1915), S. 1001.
- [5] H. Koppe, ZS. f. Naturf. **2a** (1947), S. 430; **6a** (1951), S. 517; Erg. d. exakten Naturw. **23** (1950), S. 351ff.
- [6] P. Wohlfarth, Phil. Mag. **41** (1950), S. 534.
- [7] A. B. Lidiard, Phil. Mag. **42** (1951), S. 1325.
- [8] P. T. Landsberg, Proc. Phys. Soc. **62** (1949), S. 806.
- [9] H. W. B. Skinner, Phil. Trans. Roy. Soc. (A) **239** (1940), S. 95.
- [10] W. Macke, ZS. f. Naturf. **5a** (1950), S. 192.
- [11] J. O. Linde, Arkiv för Fysik **4** (1952), Nr. 38.

Lehrstuhl für theor. Phys. der T.H. Braunschweig.